CHIMIE DES SOLUTIONS

CHAPITRE I

REACTIONS ACIDO-BASIQUES

Equilibres acido-basiques en milieu aqueux : Couples acide-base , Relations quantitatives , pH d'une solution aqueuse , Titrage acido-basique

CHAPITRE II

REACTIONS DE PRECIPITATION ET DE COMPLEXATION

Généralités et définitions-Conditions thermodynamiques de précipitation -Effet de l'ion Commun- Effet de la température- Effet du pH.

Complexes Successifs - Domaine de prédominance - Prévision qualitative des réactions.

CHAPITRE III

REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

Généralités - Définitions -Réactions électrochimiques -Conditions standard- Les piles électrochimiques - Prévision des Réactions d'Oxydoréduction –Potentiel apparent: précipitation et complexation.

CHAPITRE I
EQUILIBRES ACIDO-BASIQUES

I- GENERALITES

I-1-Solution aqueuse

Une solution est constituée d'une espèce chimique majoritaire (solvant) et d'espèces chimiques minoritaires (solutés).

Dans le cas d'une solution aqueuse l'eau joue le rôle de solvant.

La molécule H_2O est polaire, elle présente de ce fait, un pouvoir dissolvant important.

I-2-Electrolyte

Un électrolyte est une substance chimique qui, en solution aqueuse, se dissocie en ions et permet donc la conduction de courant électrique. Les ions formés sont solvatés c'est-à-dire entourés de molécules du solvant (H_2O)

Exemple: $$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+}_{aq} + 2Cl^-_{aq}$$

La solution de chlorure de calcium $CaCl_2$ contient les espèces : H_2O, Ca^{2+}, Cl^-, H_3O^+, OH^- .

I-3-Equilibre ionique

Les électrolytes forts sont totalement ionisés en solution:



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \quad \text{ou} \quad HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+_{aq} + Cl^-_{aq}$$

Les électrolytes faibles sont partiellement ionisés selon un équilibre chimique: On a un équilibre ionique



$$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$$

II- Acide, base, couple acidobasique

II-1-Définitions:

- **La théorie d'Arrhénius**
  - *Un acide est un corps qui libère des ions H^+ en solution*
  - *Une base est un corps qui libère des ions OH^- en solution*
- **La théorie de Brönsted - Lowry**
  - *Un acide est un corps donneur de proton H^+*
  - *Une base est un corps accepteur de proton H^+*
- **La théorie de Lewis**

- *Un acide est un corps accepteur d'une paire d'électrons*
- *Une base est un corps donneur d'une paire d'électrons*

On adoptera par la suite la définition donnée par Brönsted.

II-2-Acides, bases et structure

a-Acide

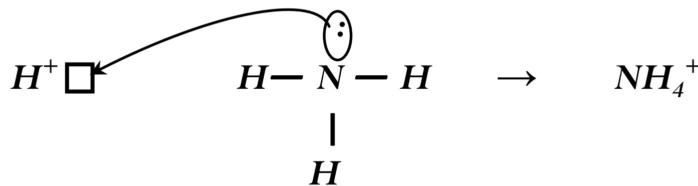
Un acide possède un hydrogène mobile. C'est-à-dire lié à un élément électronégatif:
Un élément de la famille de: -Halogènes,
-l'oxygène,
-l'azote (cas limite.)

Exemple

HF, H_2S, CH_3COOH.

b-Base

Une base a un doublet électronique libre qu'elle met en commun avec l'ion H^+ qui possède une lacune électronique vide.



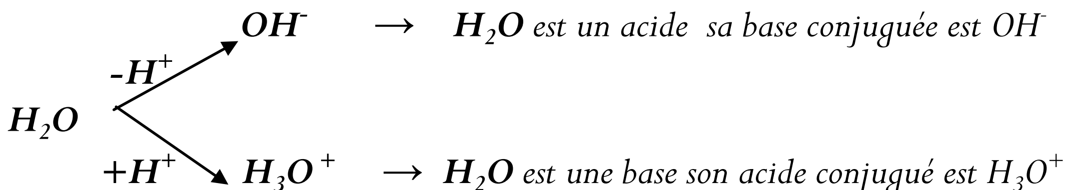
Exemple

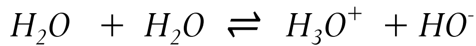
CH_3NH_2, NH_3, IO_3^-.

I-3-Composé amphotère

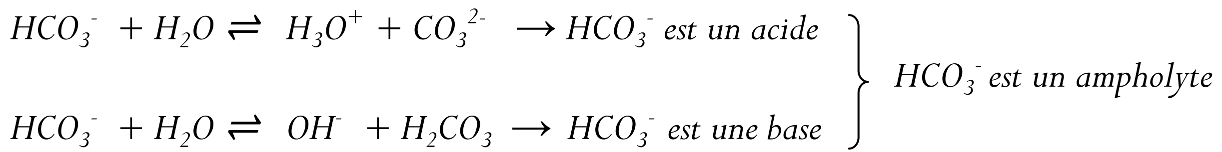
Les composés amphotères (ou ampholytes) sont des composés qui, selon la nature du milieu, peuvent donner ou capter un proton H^+ et se comportent, donc, comme acides ou comme bases.

Exemples :





$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$



$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-} \longrightarrow HCO_3^-$ *est un acide*

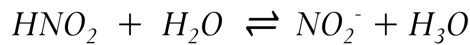
$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2CO_3 \longrightarrow HCO_3^-$ *est une base*

} HCO_3^- *est un ampholyte*

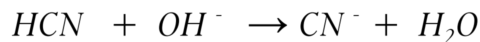
II-4-Couple acido-basique

Selon Brönsted-Lowry, une réaction acido-basique est une réaction de transfert de protons H^+.

Exemple



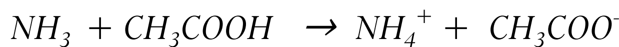
$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O$



$HCN + OH^- \longrightarrow CN^- + H_2O$

Exercice 1

En solution aqueuse, les réactions suivantes sont-elles des réactions acido-basiques, au sens de Brönsted ?

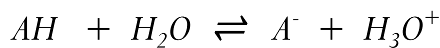


$NH_3 + CH_3COOH \rightarrow NH_4^+ + CH_3COO^-$



$2HCl + Zn(s) \rightarrow ZnCl_2 + H_2$

Considérons l'équilibre acido-basique :



$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

AH est un acide et A^- sa base conjuguée. Ils constituent un couple acido-basique:

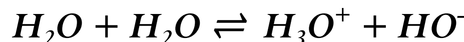


$$\mathbf{AH / A^-}$$

Exemple : NH_4^+/NH_3, HCN/CN^-, HIO_3 / IO_3^-, $CH_3NH_3^+/ CH_3NH_2$.

II-5- Equilibre ionique de l'eau (Autoprotolyse de l'eau)

C'est la réaction entre deux molécules d'eau:



$$\mathbf{H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-}$$

Loi d'action de masse

H_2O *joue le rôle de solvant et est faiblement ionisée*

$$[H_2O] \approx Cte$$

$K_e = [H_3O^+] [HO^-]$ *: produit ionique de l'eau*

K_e *constante d'équilibre, sa valeur ne dépend que de la température.*

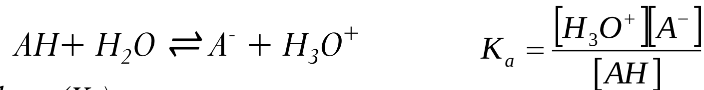
A 25°C, *on a:* $\mathbf{Ke=1,0.10^{-14}}$.

L'enthalpie standard de réaction d'autoprotolyse de l'eau est positive, d'après la loi de Van't Hoff, K_e augmente lorsque la température augmente.

II-6 -Force des acides et des bases

II-6-1-Equilibre de dissociation d'un acide faible

La constante d'acidité K_a est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'un acide avec l'eau :



$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}$$

On note: $pK_a = -log_{10}(K_a)$

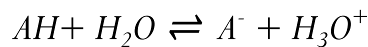
II-6-2-Equilibre de dissociation d'une base faible



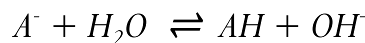
$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

On note: $pK_b = -log_{10}(K_b)$

II-6-3- Relation entre K_a et K_b



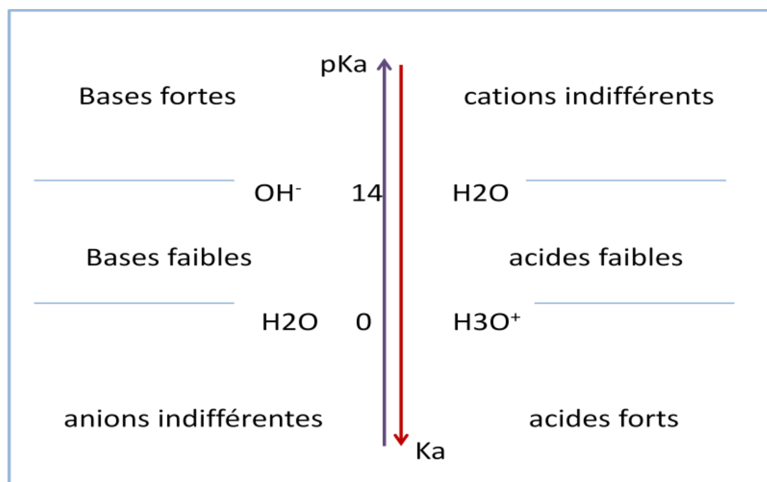
$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$$

$K_a \cdot K_b = K_e$ *Soit* $pK_a + pK_b = pK_e$

- *Plus la valeur de Ka est grande, plus l'acide est fort et plus sa base conjuguée est faible (K_b est faible).*
- ***Si l'acide est fort, la base conjuguée est faible.***
- ***Si la base est forte, l'acide conjugué est faible.***



Exercice 2

Classer les acides suivants par ordre de force croissante :

(a) acide phosphorique H_3PO_4, $pKa_1 = 2,12$;

(b) acide phosphoreux H_3PO_3, $pKa_1 = 2,00$;

(c) acide séléneux H_2SeO_3, $pKa_1 = 2,46$;

(d) acide sélénique H_2SeO_4, $pKa_1 = 1,92$.

II-6-4- Nivellement des acides forts et des bases fortes par le solvant .

Les acides forts et les bases fortes étant totalement dissociés on ne peut pas définir Ka ou Kb, donc on ne peut pas comparer les forces relatives de deux acides forts ou de deux bases fortes. On dit qu'il y a nivellement par le solvant.
Seuls les couples ayant pKa$\in$ [0,14] sont différenciables en solution aqueuse.

Exemples : HCl ; HNO_3 …
$NaOH$; KOH…

Tout acide faible est plus faible que H_3O^+ et toute base faible est plus faible que OH^- .

Exemples : CH_3COOH; HF; H_2CO_3…
NH_3, CH_3NH_2…

II-6-5- Loi de dilution d'OSTWALD

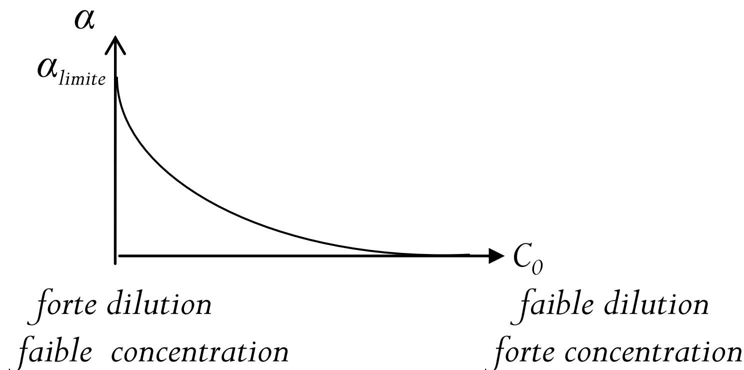
On considère l'équilibre d'ionisation de l'acide AH. La composition du système est exprimée en fonction du coefficient d'ionisation α (ou taux de dissociation ou fraction dissociée ou ionisée) de cet acide, en négligeant l'équilibre de dissociation de l'eau :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles ionisées}}{\text{nombre de moles initial}}$$

	AH	$+ \ H_2O$	$\rightleftharpoons$	A^-	$+ \ H_3O^+$
Nb.mol à t_0	n_o			0	
Nb.mol à l'éq.	$n_o(1-\alpha)$			$n_o\alpha$	
Concentrations	$n_o(1-\alpha)\ /V$			$n_o\alpha\ /V$	
Molaires à l'éq	$c_o(1-\alpha)$			$c_o\alpha$	

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]} = [H_3O^+]\frac{\alpha}{1-\alpha} \qquad d'où \qquad \alpha = \frac{Ka}{[H_3O^+] + Ka}$$

Quand $c_o \to 0$ $[H_3O^+] \to \sqrt{Ke}$ *, donc* $\lim_{c \to 0} \alpha = \alpha_{\lim} = \frac{Ka}{Ka + \sqrt{Ke}}$



forte dilution *faible dilution*
faible concentration *forte concentration*

La dilution augmente la dissociation de l'électrolyte. A dilution infinie ($C_0 \to 0$)*, le coefficient d'ionisation augmente et tend vers une valeur limite* α_{limite}*. C'est la loi d'OSTWALD ou la loi de dilution.*

II-6-6- Force relative de deux couples :

Un acide A_1H *est plus fort qu'un acide* A_2H*, si, à concentrations égales, le taux d'ionisation de* A_1H *dans l'eau est plus grand que celui de* A_2H*. Soit* $\alpha_1 > \alpha_2$*.*

Considérons l'équilibre: $A_1H + A_2^- \rightleftharpoons A_1^- + A_2H$

La constante de cet équilibre est : $K_C = \frac{[A_1^-]}{[A_1H]} \cdot \frac{[A_2H]}{[A_2^-]}$ $K_C = K_{a1}/K_{a2}$

Si $K_{a1} > K_{a2}$ => $K_C > 1$ *donc* A_1^- *et* A_2H *sont prédominants*

On dit que l'acide A_1H *est plus fort que l'acide* A_2H*. Et la base* A_2^- *est plus forte que la base* A_1^-*.*

Si on mélange A_1H, A_1^-, A_2^- *et* A_2H *avec les mêmes concentrations initiales, l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte pour donner l'acide le plus faible et la base la plus faible.*

III- pH de solutions aqueuses

La mesure du pH d'une solution aqueuse permet de la classer comme solution acide ou basique.

Par définition : $pH = -\log(a_{H+})$

pour les solutions diluées on a $pH = -\log [H_3O^+]$,

$K_e=[H_3O^+]\,[HO^-]$; *A 25°C,* $K_e= 10^{-14}$

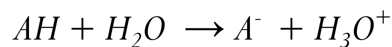
- *Solution neutre* $[H_3O^+]= [OH^-] \rightarrow [H_3O^+]^2 = 10^{-14}$, $[H_3O^+]= 10^{-7} mol/L$ *et* $pH=7$
- *Solution acide* $[H_3O^+] > [OH^-]$ *et* $pH<7$
- *Solution basique* $[H_3O^+] < [OH^-]$ *et* $pH>7$

III-1-pH d'une solution acide

III-1-a-Acide fort :

Cas d'une solution aqueuse d'un acide fort, c.à.d. totalement ionisé, de concentration molaire c_a.

- ***Réactions chimiques qui ont lieu:***



$$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$$



$$2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

- ***Espèces chimiques présentes en solution:***

H_2O ; A^- ; H_3O^+ ; OH^- *(Il n'y a plus de AH qui est totalement ionisé)*

- ***Relations entre les concentrations :***

Loi d'action de masse: $K_e=[H_3O^+]\,[HO^-]$ *(1)*

Conservation de la matière: $[A^-] = c_a$ *(2)*

Neutralité électrique: $[OH^-] + [A^-] = [H_3O^+]$ *(3)*

On obtient l'équation : $[H_3O^+]^2 - c_a [H_3O^+] - Ke = 0$

Dans certains cas (solutions de concentrations moyennes)), une approximation peut être adoptée pour obtenir une expression simple du pH de la solution.

- ***Approximation:***

**cas de solution pas très diluée* $c_a > 10^{-6.5} M$: *la quantité d'ions* H_3O^+ *libérés par l'acide est importante par rapport à celle provenant de la dissociation de l'eau. Cette dernière étant égale à la concentration en ions* OH^-,

On a donc: $[OH^-] << [H_3O^+]$

On dit que la solution est suffisamment acide et on néglige l'équilibre de dissociation de l'eau.

- ***Calculs***

$(2) \rightarrow [A^-] = c_a$ $\qquad [H_3O^+] = c_a$

$(3) \rightarrow [A^-] \approx [H_3O^+]$ $\qquad pH = -\log c_a$

- ***Vérification de la validité de l'approximation***

Pour pouvoir négliger $[OH^-]$ *devant* $[H_3O^+]$*, il faut avoir:*

$[OH^-] / [H_3O^+] < 0.1$ *d'où* $pH < 6.5$ $(\Leftrightarrow c_a > 10^{-6.5} M)$

**cas de solution très diluée:* $c_a < 10^{-6.5} M$,

La quantité d'ions H_3O^+ *libérés par l'eau n'est pas négligeable devant celle provenant de l'ionisation de l'acide AH. On ne fait pas d'approximation:*

- ***Calculs***

$(1), (2)$ *et* $(3) \rightarrow K_e / [H_3O^+] + c_a = [H_3O^+]$

Soit: $[H_3O^+]^2 - c_a [H_3O^+] - K_e = 0$

On a donc: $[H_3O^+] = \dfrac{c_a + \sqrt{c_a^2 + 4K_e}}{2}$

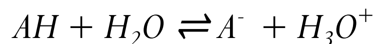
Exercice 3

1) Calculer, à 25°C le pH d'une solution décimolaire d'acide nitrique.

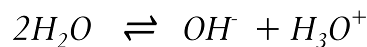
2) Calculer, à 25°C, le pH d'une solution d'acide nitrique de concentration $10^{-8} M$.

III-1-b-acide faible (de concentration molaire c_a)

- ***Réactions chimiques qui ont lieu:***

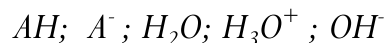


$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$



$$2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

- ***Espèces chimiques présentes en solution:***



$AH;\ A^-;\ H_2O;\ H_3O^+;\ OH^-$

- ***Relations entre les concentrations :***

Loi d'action de masse: $K_e = [H_3O^+][HO^-]$ $\qquad (1)$

(L.A.M.) $K_a = \dfrac{[A^-].[H_3O^+]}{[AH]}$ $\qquad (2)$

Conservation de la matière: $[AH] + [A^-] = c_a$ (3)
(C.M.)
Neutralité électrique (N.E.): $[OH^-] + [A^-] = [H_3O^+]$ (4)

$[A^-] = [H_3O^+] - [OH^-]$ $\quad [A^-] = [H_3O^+] - \frac{Ke}{[H_3O^+]}$ $\quad [AH] = c_a - [A^-]$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2 - Ke}{c_a - [H_3O^+] + \frac{Ke}{[H_3O^+]}}$$

$[H_3O^+]^3 + Ka\,[H_3O^+]^2 - [Kac_a + Ke]\,[H_3O^+] - KaKe = 0$

On obtient une équation dont la résolution n'est pas facile à faire, d'où la nécessité de faire des approximations.

- <u>*Approximations:*</u>

<u>*Approximation 1*</u>

le milieu peut être suffisamment acide et on pourra négliger l'autoprotolyse de l'eau on pourra donc avoir:

$[OH^-] << [H_3O^+]$ *(à vérifier en fin de calcul)*

<u>***Approximation 2***</u>

**cas où l'acide est faiblement ionisée :* $[A^-] << [AH]$

Pour pouvoir faire cette approximation, il faut vérifier que:

$$K_a / c_a \leq 10^{-2} M^{-1}$$

Pourquoi K_a / c_a?

	AH + H_2O	⇌ A^-	+ H_3O^+
conc.mol à t_0	c_a	0	≈ 0 $(10^{-7} M)$
con.mol à l'éq.	$c_a(1-\alpha)$	$c_a\alpha$	$\approx c_a\alpha$

Si l'acide est faiblement dissocié, on a: $\alpha << 1 \Leftrightarrow \alpha \leq 0.1$

on a donc: $K_a/c_a \approx \alpha^2$, $\alpha \approx (K_a/c_a)^{1/2} \leq 0.1$, *soit* $K_a/c_a \leq (0.1)^2$

D'où $K_a / c_a \leq 10^{-2} M^{-1} \Leftrightarrow pH < pKa-1$

- <u>*Calculs*</u>

$(4) \longrightarrow [A^-] \approx [H_3O^+]$

$(3) \longrightarrow [AH] \approx c_a$

$(2) \longrightarrow Ka = [H_3O^+]^2 / c_a$

On a alors,

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a.C_a}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c_a)$$

- *Vérification de la validité de l'approximation*

La valeur du pH trouvée doit être inférieure à 6.5 (pour avoir $[OH^-] << [H_3O^+]$). Sinon, on n'a pas le droit de faire cette approximation.

Cas où l'acide n'est pas faiblement ionisé c'est -à-dire si $K_a / c_a > 10^{-2} M^{-1}$

L'approximation 2 n'est plus légitime. Et on a:

$[AH] = c_a - [A^-]$

$[A^-] \approx [H_3O^+]$

$K_a = [H_3O^+]^2 / c_a - [H_3O^+]$

soit: $[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a\ c_a = 0$

D'où

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_a}}{2}$$

- *Vérification de la validité de l'approximation faite*

On a négligé $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$, la valeur du pH trouvée doit être inférieure à 6.5, sinon l'approximation 1 n'est pas valable.

Exercice 4

Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique de concentration

$C_1 = 10^{-1}M$ *puis* $C_2 = 10^{-3}M$.

A 25°C ,pKa(HF/F^-) = 3,18, pKe = 14.

Exercice 5

On considère une solution d'acide faible de concentration initiale C_0 ,et de constante d'acidité K_a .

Sans faire aucune approximation établir l'équation en $[H_3O^+]$ dont la résolution permettrait d'exprimer le pH de la solution en fonction de C_0 , K_a et K_e.

III-2-pH de solution basique

III-2-a-base forte (de concentration molaire $c_b > 10^{-6,5}M$)

Si $[H_3O^+] << [OH^-]$

$[OH^-] = c_b$

$pH = pK_e + \log c_b$

<u>Vérification de la validité de l'approximation</u>

Pour pouvoir négliger $[H_3O^+]$ devant $[OH^-]$, il faut avoir:

$[H_3O^+] / [OH^-] < 0.1$, $pH > 7.5$ ($\Leftrightarrow$ $c_b > 10^{-6,5} M$)

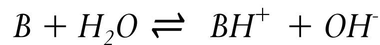
*** Cas de solution très diluée: $c_b < 10^{-6.5} M$,**

la quantité d'ions OH^- libérés par l'eau n'est pas négligeable devant celle provenant de la dissociation de la base. On ne fait pas d'approximation:

- *<u>Calculs</u>*

Dans ce cas on obtient l'expression: $\left[OH^-\right] = \dfrac{c_b + \sqrt{c_b^2 + 4K_e}}{2}$

<u>III-2-b-base faible (</u>de concentration molaire c_b)



$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

Si $[H_3O^+] << [OH^-]$ et $K_b / c_b < 10^{-2} M^{-1}$

$\Leftrightarrow pH > 7,5$ $\Leftrightarrow pH > pKa+1$

$$\left[OH^-\right] = \sqrt{K_b.C_b}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log c_b)$$

→*calcul et vérification de la validité des approximations.*

<u>Exercice 6</u>

2) Calculer, à 25°C, le pH d'une solution obtenue en dissolvant 0,42 g de fluorure de sodium NaF dans un litre d'eau. pKa = 3,18 et M(NaF) = 42g/mol.

<u>Exercice 7</u>

On considère, à 25°C, une solution aqueuse de méthylamine CH_3NH_2, monobase faible, de concentration initiale $C_0 = 10^{-1}$ M et de constante d'acidité Ka $1,2.10^{-11}$.

1-Ecrire les équations des réactions mises en jeu dans la solution.

2-Donner les relations liants les concentrations des espèces chimiques en solution.

3-Sans faire aucune approximation établir l'équation en $[H_3O^+]$ dont la résolution permettrait d'exprimer le pH de la solution en fonction de C_0 , K_a et K_e.

4-En utilisant les approximations légitimes établir une relation simple qui permet d'exprimer $[H_3O^+]$ en fonction de C_0 , K_a et K_e. En déduire la valeur du pH de la solution.

Donnée: A 25°C,$K_e = 10^{-14}$.

III-2-c-Domaines de prédominance

Couple AH/A^- en solution aqueuse

La forme acide est prédominante si $[AH] \geq 10[A^-]$

$$\Leftrightarrow \frac{[A^-]}{[AH]} \leq \frac{1}{10} \Leftrightarrow \log\frac{[A^-]}{[AH]} \leq -1$$

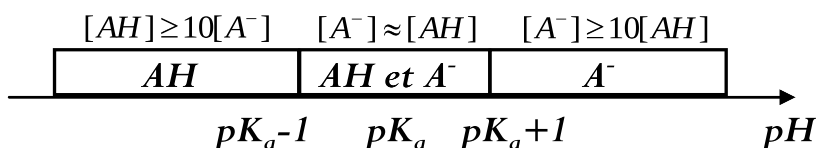
$$\Leftrightarrow pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[AH]} \leq pK_a - 1$$

La forme basique sera prédominante si $[A^-] \geq 10[AH]$

$$\Leftrightarrow pH \geq pK_a + 1$$

Cas où: $[A^-] = [AH] \Leftrightarrow pH = pK_a$

Diagramme de prédominance



III-3- Les sels

On appelle sel toute espèce neutre qui, en solution, est dissociée en ions de signes contraires qui ne sont ni H^+ ni OH^-

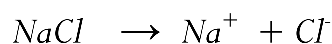
Ce sont généralement des composés ioniques.

Les sels utilisés ici sont totalement dissociés dans l'eau.

Exemples: NaCl, NH_4NO_3.

Sel d'acide fort et de base forte

Donnent en solution des ions aprotiques :



$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

la solution est neutre, pH = 7

Sel d'acide faible et de base forte

Donne en solution de cations aprotiques et des anions basiques :



$$CH_3CO_2Na \longrightarrow Na^+ + CH_3COO^-$$

la solution est basique, pH>7

Sel d'acide fort et de base faible

Donne en solution des anions aprotiques et des cations acides :



$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

La solution est acide, $pH<7$

***Sel d'acide faible et de base faible**: NH_4CN:*

Donne en solution des anions basiques et des cations acides: la solution peut être acide ou basique selon leurs forces relatives.

(ion aprotique = ne réagit pas avec l'eau = indifférent)

Exercice 8

Quelles sont les concentrations des diverses espèces présentes dans une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl dont le pH est de 5? $pKa(NH_4^+/NH_3) = 9,2$.

Exercice 9

On fait dissoudre dans 600mL d'eau une masse m d'hypochlorite de sodium NaOCl. Sachant que le pH de la solution obtenue est égal à 10, calculer la masse m de NaOCl dissoute.

Données: $Ka(HClO/ClO^-) = 3.10^{-8}$; Masse molaire de NaOCl = 74,5g/mol.

III-4- Mélange d' acides ou de bases

III-4-a-Mélange de deux acides forts

Acide 1 (HX) : V_1 mL à la concentration C_1^0 $mol.L^{-1}$

Acide 2 (HY) : V_2 mL à la concentration C_2^0 $mol.L^{-1}$

- *Relations entre les concentrations :*

L.A.M.: $K_e=[H_3O^+]\,[HO^-]$

C.M 1 : $C_1 = [X^-] = C_1^0\,V_1 / (V_1 + V_2)$

C.M 2 : $C_2 = [Y^-] = C_2^0\,V_2 / (V_1 + V_2)$

N.E.: $[OH^-] + [X^-] + [Y^-] = [H_3O^+]$

- *Approximation:*

Si $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ (C_1 ou $C_2 > 10^{-6,5}M$)

$[H_3O^+] = C_1 + C_2$

et $pH = -log(C_1 + C_2)$ ($[OH^-] \ll [H_3O^+]$)

Dans le cas d'une solution de **deux bases fortes de concentrations moyennes (C_{b1} ou $C_{b2} > 10^{-6.5}M$)*

on obtient l'expression :

$$pH = pK_e + log\,(C_{b1} + C_{b2}) \quad ([H_3O^+] \ll [OH^-])$$

III-4-b-Mélange d'un acide fort et un acide faible

Acide 1 (HX) : V_1 mL à la concentration C_1^0 mol.L^{-1}

Acide 2 (HY) : V_2 mL à la concentration C_2^0 mol.L^{-1}

- *Espèces présentes :*

HY, X^-, Y^-, H_3O^+, OH^-

- *Relations entre les concentrations :*

L.A.M.: $Ke = [H_3O^+][OH^-]$

$K_a = [Y^-][H_3O^+] / [HY]$

C.M 1 : $C_1 = [X^-] = C_1^0 V_1 / (V_1 + V_2)$

C.M 2 : $C_2 = [HY] + [Y^-] = C_2^0 V_2 / (V_1 + V_2)$

E.N : $[X^-] + [Y^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$

- *Approximation 1*: $[OH^-] << [H_3O^+]$
- *Approximation 2*: $[Y^-] << [HY]$.
- *Calculs*

$[X^-] + Ka[HY] / [H_3O^+] = [H_3O^+]$

$C_1 + Ka\, C_2 / [H_3O^+] = [H_3O^+]$ d'où $\left[H_3O^+\right] = \dfrac{C_1 + \sqrt{C_1^2 + 4K_aC_2}}{2}$

Le plus souvent, la quantité d'ions H_3O^+ produite par l'ionisation de l'acide faible est négligeable devant celle provenant de l'acide fort.et la valeur numérique de $[H_3O^+]$ est très proche de C_1 concentration de l'acide fort. Dans ce cas:

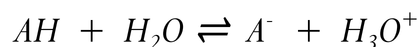
$$pH \approx -\log C_1$$

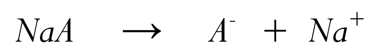
Si les concentrations ne sont pas très différentes, le pH de la solution est imposé par l'acide le plus fort.

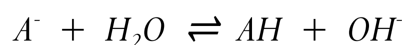
III-4-c-Mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée

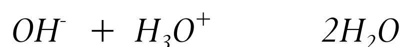
On considère une solution contenant un acide faible AH de concentration c_a et le sel NaA de concentration c_b .

- *Réactions chimiques qui ont lieu:*

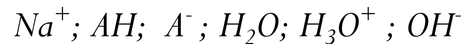

$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$


$NaA \longrightarrow A^- + Na^+$


$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$


$OH^- + H_3O^+ \quad 2H_2O$

- *Espèces chimiques présentes en solution:*



Na^+; AH; A^- ; H_2O; H_3O^+ ; OH^-

- *Relations entre les concentrations :*

(L.A.M.): $K_e=[H_3O^+]\,[HO^-]$ (1)

$$K_a = \frac{[A^-].[H_3O^+]}{[AH]} \quad (2)$$

(C.M.): $[AH] + [A^-] = c_a + c_b$ (3)

(C.M.): $[Na^+] = c_b$ (4)

(N.E.): $[OH^-] + [A^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$ (5)

- ***Approximation:***

Les ions H_3O^+ et OH^- provenant des deux équilibres acido-basiques de AH et A^- se combinent pour donner H_2O selon l'équilibre de l'eau. Les quantités restantes de H_3O^+ et OH^- sont très faibles et sont donc négligeables par rapport aux autres concentrations.

(5) $\rightarrow [A^-] \approx [Na^+]$

(3) et (4) $\rightarrow [A^-] \approx c_b$ et $[AH] \approx c_a$

(2) $\rightarrow$ $K_a = \dfrac{[A^-].[H_3O^+]}{[AH]} = [H_3O^+]\dfrac{c_b}{c_a}$ D'où $pH = pK_a + \log\dfrac{c_b}{c_a}$

C'est le pH d'une solution tampon

Une solution tampon est une solution qui présente des variations faibles de pH lorsque on y ajoute de l'eau (dilution) ou une faible quantité d'acide fort ou de base forte.

Exercice 10

A un litre d'une solution aqueuse de l'acide HOCL de concentration $C_a = 10^{-1}$ M, on ajoute un litre d'une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium NaOCL de concentration $C_b = 10^{-1}$ M .

1-Ecrire toutes les réactions en solution.

2- Ecrire les relations entre les concentrations des différentes espèces en solution.

3- Quelle est la nature acido-basique de la solution obtenue ? Justifier.

4-Calculer la valeur du pH de cette solution.

Données : à $T = 298K$ $pKa(HClO/ClO^-) = 7,52$

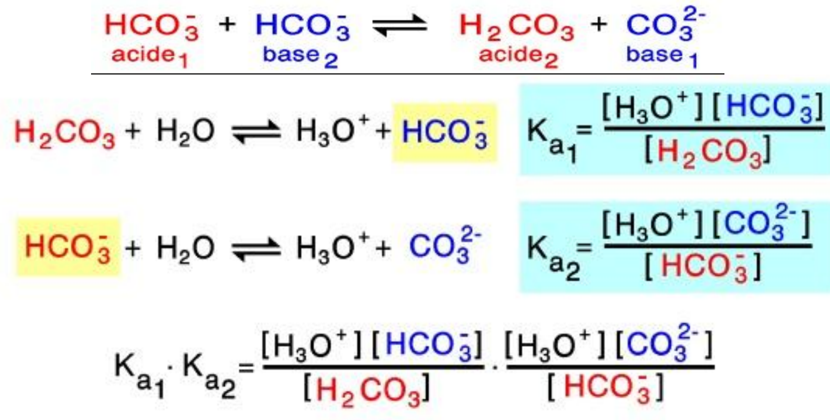
III-4-d-pH d'une solution d'ampholyte

Considérons une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium:



$$NaHCO_3 \longrightarrow Na^+ \text{ (ion indifférent)} + HCO_3^- \text{ (ampholyte)}$$

Comme l'ampholyte HCO_3^- se comporte à la fois comme acide et comme base de Bronsted, il donne lieu à un équilibre d'autoprotolyse:



D'après l'équilibre d'autoprotolyse de HCO_3^-, $[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}]$;
par suite:

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = [H_3O^+]^2$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} = K_{a_1}^{1/2} \cdot K_{a_2}^{1/2}$$

$$\Rightarrow -\log [H_3O^+] = -1/2 \log K_{a_1} - 1/2 \log K_{a_2}$$

$$\Rightarrow pH = 1/2\, pK_{a_1} + 1/2\, pK_{a_2}$$

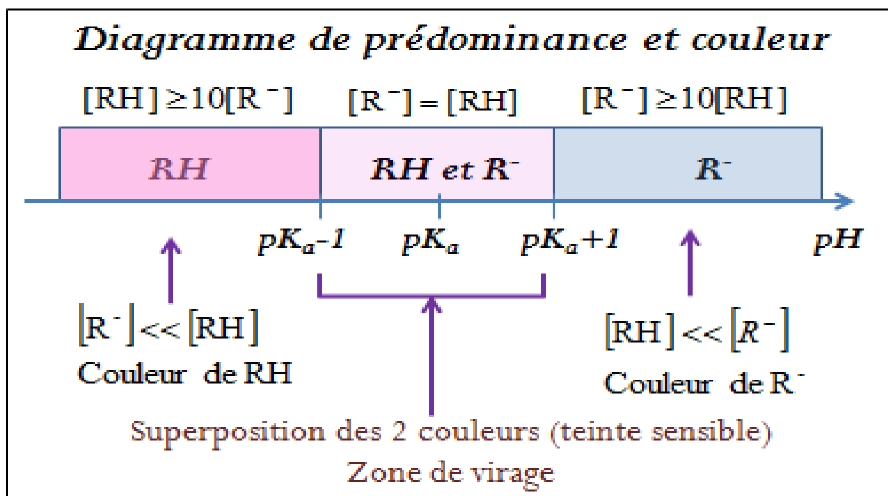
On peut remarquer que le pH d'une solution d'ampholyte ne dépend pas de sa concentration.

IV-INDICATEURS COLORES

Un indicateur coloré est une substance organique, dont la forme acide HR et la forme basique R^- présentent des couleurs différentes.

C'est un acide ou une base assez faible de telle manière que l'addition d'une faible quantité de cette substance ne modifie pas le pH de solution considérée.

Selon la valeur du pH, l'une des deux formes HR ou R^- prédomine.



Les indicateurs colorés sont utilisés pour déterminer le point d'équivalence lors des dosages acido-basiques.

V-Dosage acido-basique

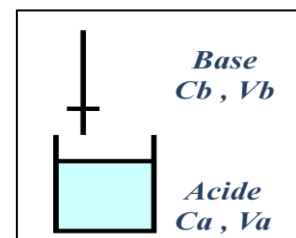
Le dosage est la détermination du titre d'une solution acide ou basique par une autre solution de titre connu.

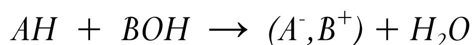
Le titre peut être donné en molarité(concentration molaire), normalité ou en concentration massique.

Acide : V_a de concentration molaire C_a

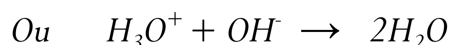
Base : V_b de concentration molaire C_b

La réaction bilan de dosage :





$$AH + BOH \longrightarrow (A^-, B^+) + H_2O$$



Ou $$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

On a équivalence si le nombre de moles d'ions H_3O^+ contenus dans la solution acide est égale au nombre de moles d'ions OH^- contenus dans le volume versé de la base:

Si a un monoacide et une monobase on a : $CaVa = n(H_3O^+)$ *et* $CbVb = n(OH^-)$

A l'équivalence, $Vb = Ve$ et on a : $CaVa = CbVe$

V-1-Salification d'un acide fort par une base forte

Acide (HCl) : $V_a = 10mL$ *de concentration* $C_a = 0.1 mol.L^{-1}$

Base (NaOH) : V_b *mL à la concentration* $C_b = 0.1 mol.L^{-1}$

Réaction bilan du dosage: $HCl + NaOH \longrightarrow (Cl^-, Na^+) + H_2O$

Ou $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$

$Ve = 10mL \longrightarrow Ca = CbVe/Va = 0.1 mol.L^{-1}$

- *Vb =0 :* *solution de HCl 0.1M,* $pHi = -\log Ca$, $pHi = 1$
- *0<Vb<Ve :*

Nombre de moles de H_3O^+ *restant* $= CaVa - CbVb$

$$\longrightarrow C'a = (CaVa-CbVb)/(Va+Vb)$$

$$\longrightarrow pH = -\log C'a.$$

- *Vb = Ve :* *Au point d'équivalence on a une solution neutre:*

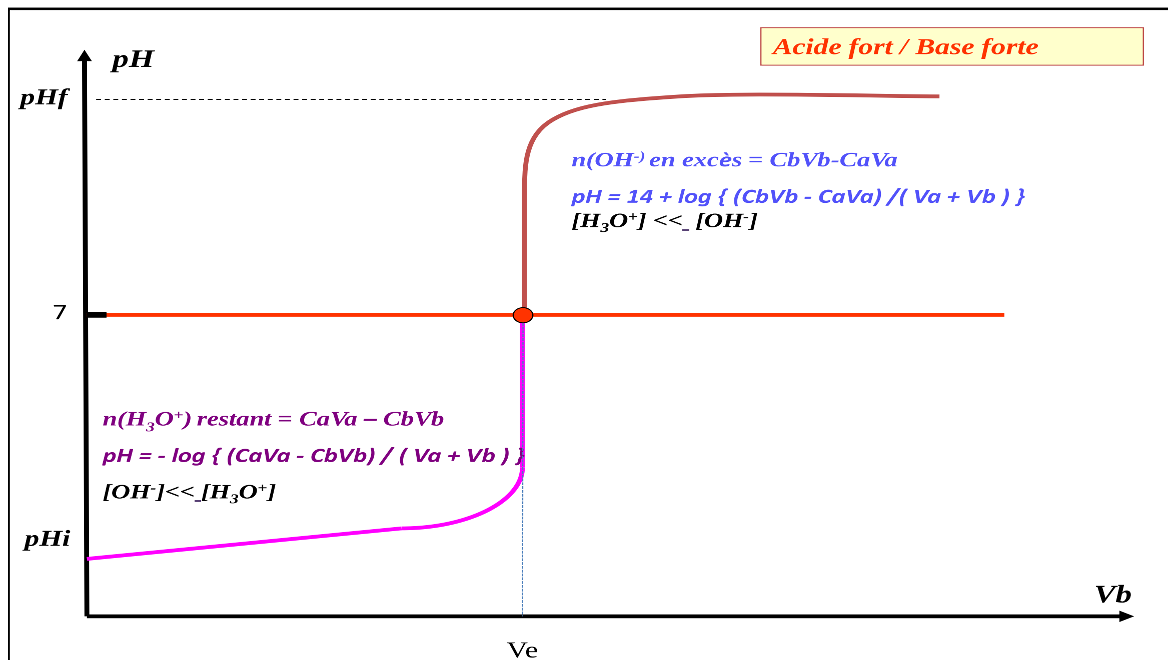
$$[OH^-] = [H_3O^+] \longrightarrow pH = 7$$

L'indicateur coloré utilisé pour un tel dosage doit avoir une zone de virage qui encadre la valeur pH=7.

- *Vb>Ve :* *On a un excès de* OH^-

Nombre de moles de OH^- *en excès* $= CbVb-CaVa \longrightarrow C'b = (CbVb-CaVa)/(Va+Vb)$

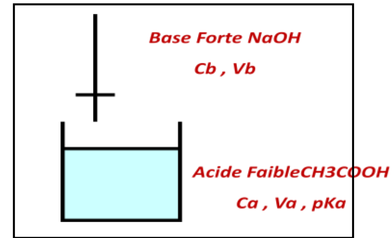
$$\longrightarrow pH = pKe + \log[(CbVb-CaVa)/(Va+Vb)]$$



V-2-Salification d'un acide faible par une base fort

Acide (CH_3COOH) : $V_a = 10mL$ de concentration $C_a = 0.1 mol.L^{-1}$

Base (NaOH) : V_b mL à la concentration $C_b = 0.1 mol.L^{-1}$



Réaction bilan: $CH_3COOH + Na^+,OH^- \rightarrow CH_3COO^-,Na^+ + H_2O$

- Vb = 0 mL :

on a une solution d'acide faible : $pHi = 1/2(pKa - logCa)$

- 0<Vb<Ve :

	CH_3COOH +	Na^+,OH^-	$\rightarrow$ $CH_3COO^-,Na^+ + H_2O$
t = 0	CaVa	CbVb	
t	(CaVa-CbVb)		CbVb

On a un mélange CH_3COOH et de CH_3COO^- (mélange d'un acide et sa base conguguée) , il s'agit d'une solution tampon. Le pH d'une telle solution est donné par la relation :

$$pH = pKa + log(CbVb/CaVa-CbVb)$$

Le point de demi-équivalence correspond à la salification de la moitié de la quantité initiale de l'acide , Vb = Ve/2

	CH_3COOH +	Na^+,OH^-	$\rightarrow$ $CH_3COO^-,Na^+ + H_2O$
t = 0	CaVa	CbVe/2	
t	(CaVa - CbVe/2)		CbVe/2

Puisque CaVa = CbVe, on a pH = pKa

- Vb=Ve :

	CH_3COOH +	Na^+,OH^-	$\rightarrow$ $CH_3COO^-,Na^+ + H_2O$
t = 0	CaVa	CbVe	
t			CaVa

Tout l'acide a été ionisé pour donner CaVa moles de CH_3COO^-. On a donc une solution de base faible CH_3COO^- de concentration CaVa/(Va+Vb) :

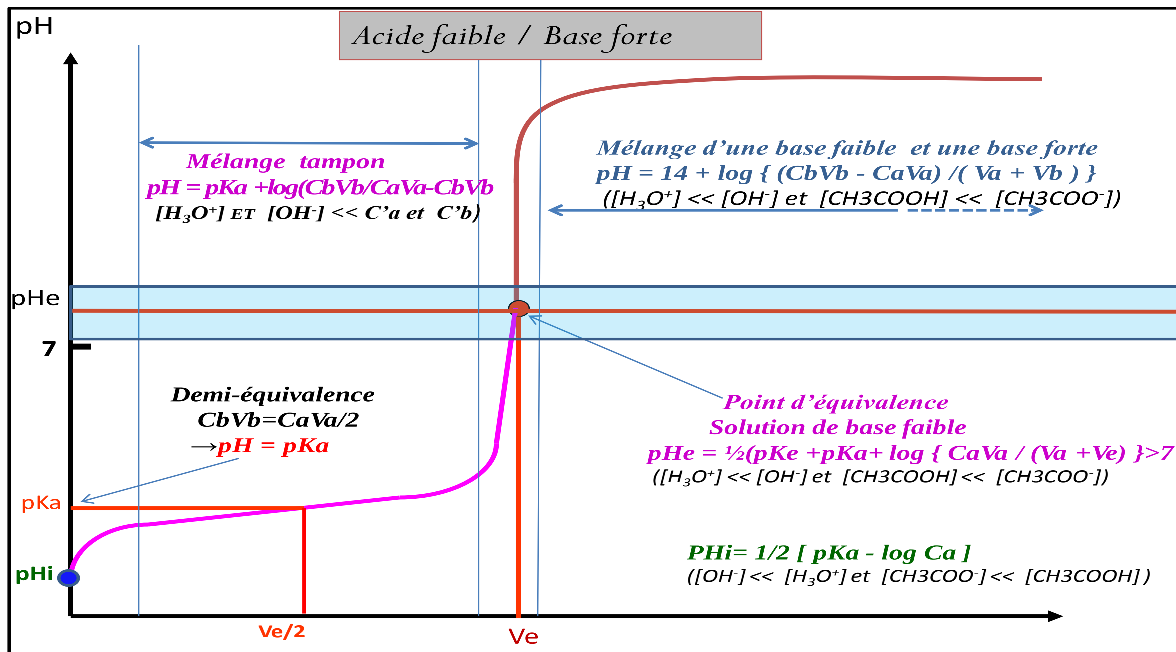
$$pH = 1/2(pKe + pKa + log(CaVa/(Va+Vb)) > 7: \text{pH basique}$$

- *Vb>Ve*

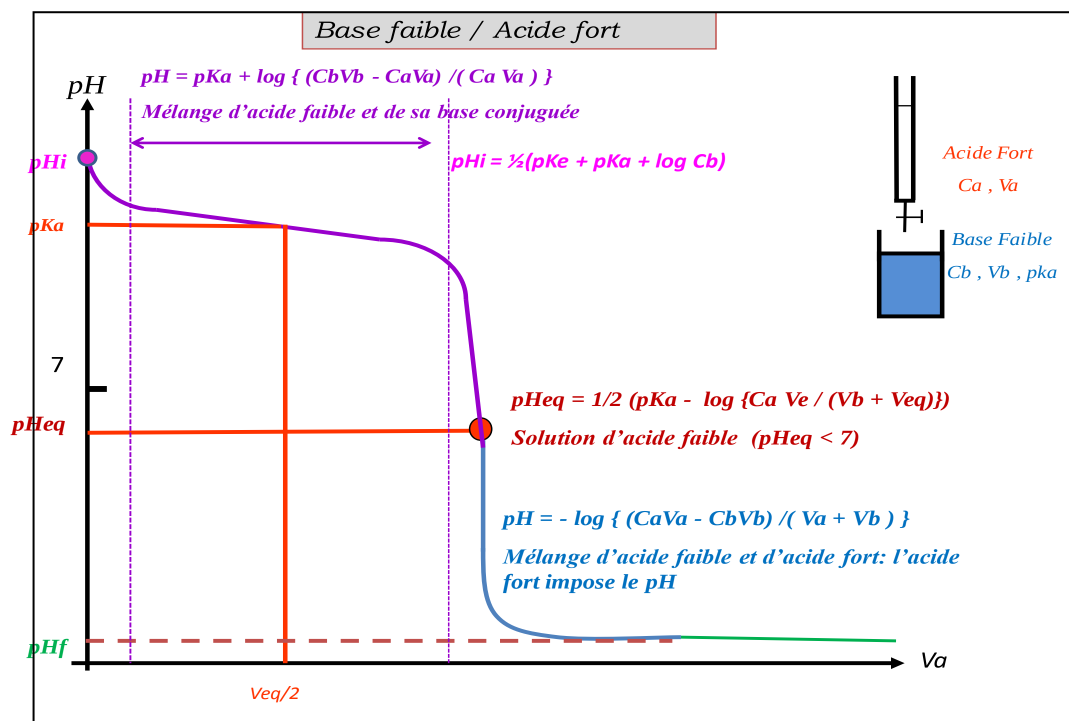
	CH_3COOH	+	Na^+,OH^-	→	$CH_3COO^-,Na^+ + H_2O$
t = 0	CaVa		CbVb		
t			(CbVb-CaVa)		CaVa

On a un mélange d'une base faible CH_3COO^- *de concentration* $C'a = \dfrac{CaVa}{Va+Vb}$ *et d'une base forte NaOH de concentration* $C'b\text{-}C'a = \dfrac{CbVb - CaVa}{Va+Vb}$. *Le pH est imposé par la base la plus forte :*

$$pH = pKe + \log\frac{CbVb - CaVa}{Va+Vb}$$



V-3-Salification d'une faible base par un acide fort



V-4-Détermination graphique du point d'équivalence

